

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ

Красненко Т.И., Ротермель М.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Неавтономной является фаза, существование которой при данных термодинамических условиях возможно только в ансамбле с одним или несколькими соединениями. Со времени введения Р. Дефэем термин «неавтономная фаза» применялся, прежде всего, в связи с предположением об особой роли поверхности, где концентрация дефектов выше объемной. К настоящему времени неавтономные фазы зарегистрированы как компоненты различных гетерофазных систем. В геолого-минералогической литературе описана роль поверхностной неавтономной фазы в процессах адсорбции и сегрегации примеси на поверхности, межфазных и межзёренных границах. Показаны изменения элементного состава поверхности синтетических монокристаллов и керамики за счет термоактивированной гетеросегрегации. На основе изучения эвтектических сплавов неорганических систем предложена супрамолекулярная концепция эвтектик, учитывающая взаимодействие несоразмерных субструктур и раскрывающая механизмы образования супрамолекулярных ансамблей в пограничных слоях – неавтономных фазах. В ряде двойных систем обнаружен «композитный эффект» с высокой ионной проводимостью, который лежит в основе разработки одного из способов получения электродных материалов для химических источников тока за счёт высокой ионной проводимости частиц неавтономной фазы. Предположено и термодинамически обосновано участие неавтономных фаз в процессах твердофазного синтеза и спекания керамических образцов при температуре Таммана за счёт плавления неавтономной фазы на поверхности матричной, показано участие в процессах электро- и массопереноса.

Обсуждается возможность появления неавтономной фазы за счет приспособления архитектуры кристаллической решетки монофазного вещества к изменениям внешних термодинамических параметров при отрицательном объемном термическом расширении, связанным с увеличением внутреннего давления на структуру. На примере исследования термических трансформаций сложных гетеродесмических оксидов демонстрируется образование гетерофазной системы с участием неавтономной при изменении внешних термодинамических параметров (концентрации допанта и температуры) и обратимый переход из однофазной системы в гетерофазную. Показана роль термических трансформаций полиэдрических составляющих структуры.

Обсуждается возможность интенсификация исследований процессов переноса и возможность аттестации гетерофазных систем с участием неавтономной фазы за счет применения тонких методов анализа элементного состава и структуры поверхности и межфазных областей композитов в локальной субмикронной области.